

УДК 546.881'22'21

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА В ОКСОСУЛЬФАТОВАНАДАТАХ(V) ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ТАЛЛИЯ(I) И АММОНИЯ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, ЯМР $^{51}\text{V}$ И СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

**В.Н. Красильников, \*В.К. Слепухин, Л.А. Переляева, И.В. Бакланова**

*Институт химии твердого тела УрО РАН,  
620041, ГСП-145, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
e-mail: [kras@ihim.uran.ru](mailto:kras@ihim.uran.ru)*

*\*Уральский государственный технический университет-УПИ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19/5*

Поступила в редакцию 24 сентября 2007 г.

Методами колебательной спектроскопии, ЯМР  $^{51}\text{V}$  и структурного анализа исследованы оксосульфатованадаты(V) щелочных элементов, таллия(I) и аммония составов:  $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{MVO}_2\text{SO}_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ),  $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ),  $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$ ) и  $\text{M}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{NH}_4$ ).

**Ключевые слова:** ванадиевый серноокислотный катализатор, оксосульфатованадаты, колебательные спектры, ядерный магнитный резонанс, структурный анализ.

**Красильников Владимир Николаевич** - доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: неорганическая химия и химия координационных соединений.

Автор свыше 200 научных работ.

**Слепухин Виталий Константинович** – доцент кафедры физико-химических методов анализа Уральского государственного технического университета – УПИ, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Область научных интересов: оптическая спектроскопия кристаллических и стеклообразных материалов.

Автор более 170 научных работ.

**Бакланова Инна Викторовна** – ведущий инженер, аспирант Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия, строение молекул.

Автор 17 научных публикаций.

**Переляева Лина Александровна** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: строение молекул и молекулярная спектроскопия, химия новых неорганических функциональных материалов.

Автор более 150 научных публикаций.

Ванадиевые катализаторы конверсии диоксида серы, применяемые в контактной технологии серной кислоты, являются объектом широких исследований. При условии химической инертности носителя (материала на основе кремнезема), системы  $\text{M}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_4-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  – щелочной элемент, кроме лития) в полной мере отражают состав и превращения фаз в активном компоненте промышленных катализаторов на стадиях синтеза и в ходе процесса конверсии

диоксида серы [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования оксосульфатованадатов(V) щелочных элементов, таллия(I), аммония, образующихся в частных системах  $M_2O-V_2O_5-SO_3-H_2O$ .

С использованием методик, описанных в работах [1 - 7], были синтезированы оксосульфатованадаты(V) следующих составов:  $M_3VO_2(SO_4)_2$  ( $M = K, Rb, Cs$ ),  $MVO_2SO_4$  ( $M = K, Rb, Cs, Tl$ ),  $M_4V_2O_3(SO_4)_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ),  $MVO(SO_4)_2$  ( $M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ ) и  $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  ( $M = K, Rb, Tl, NH_4$ ). Фазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 УМ в  $CuK_\alpha$ -излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете с использованием техники оптикоиммерсионного контроля. Показатели преломления синтезированных соединений приведены в табл. 1. ИК спектры образцов в виде суспензий в вазелиновом масле снимали на спектрофотометре «Spectrum One» (Perkin Elmer) в частотном диапазоне  $4000-400\text{ см}^{-1}$ , спектры ЯМР  $^{51}V$  - на импульсном Фурье-спектрометре ЯМР «Bruker MSL-400» [8, 9].

Таблица 1

Показатели преломления оксосульфатованадатов(V) щелочных элементов, таллия и аммония

Соединение	Ng	Nm	Np
$K_3VO_2(SO_4)_2$	1.550	-	1.510
$Rb_3VO_2(SO_4)_2$	1.545	-	1.505
$Cs_3VO_2(SO_4)_2$	1.565	-	1.525
$KVO_2SO_4$	2.030	-	1.750
$RbVO_2SO_4$	2.020	-	1.720
$CsVO_2SO_4$	1.860	-	1.650
$TlVO_2SO_4$	>2.050	-	1.768
$K_4V_2O_3(SO_4)_4$	1.785	1.585	1.560
$Rb_4V_2O_3(SO_4)_4$	1.760	-	1.570
$Cs_4V_2O_3(SO_4)_4$	1.780	-	1.585
$K_3VO(SO_4)_3$	1.690	-	1.510
$KVO(SO_4)_2$	>1.750	1.700	1.590
$RbVO(SO_4)_2$	>1.750	1.720	1.600
$CsVO(SO_4)_2$	>1.750	1.735	1.625
$NH_4VO(SO_4)_2$	>1.750	1.728	1.606
$TlVO(SO_4)_2$	>>1.750	>1.750	1.720
$K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	1.610	1.592	1.555
$Rb[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	1.615	1.597	1.560
$NH_4[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	1.616	1.600	1.567
$Tl[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	1.709	1.696	1.675

Анализ параметров спектров ЯМР  $^{51}V$  оксосульфатованадатов(V) щелочных элементов и аммония показал (табл. 2), что они чрезвычайно чувствительны к структуре ближайшего окружения ванадия в соединении [8, 9]. Спектры ЯМР  $^{51}V$  (рис. 1) всех исследованных безводных соединений, подобно  $V_2O_5$ , характеризуются почти аксиальной анизотропией химического сдвига. Следовательно, структура ближайшего окружения в оксосульфатованадатах(V) подобна таковой в  $V_2O_5$ , где ванадий находится в искаженном октаэдрическом (бипирамидальном) окружении из атомов кислорода [10], причем минимум одна связь V-O короче остальных. Весьма существенное отличие параметров спектров ЯМР  $^{51}V$  различных оксосульфатованадатов открывает перспективу использования метода ЯМР  $^{51}V$  в целях диагностики фаз, образующихся в активном компоненте ванадиевых катализаторов, находящихся непосредственно в условиях прохождения каталитической реакции окисления диоксида серы. Комплексные соединения ряда  $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  ( $K, Rb, Tl, NH_4$ ) также характеризуются полной анизотропией спектров ЯМР  $^{51}V$  (рис. 2), что соответствует октаэдрическому окружению атомов ванадия в кристаллической структуре этих соединений, близость параметров спектров свидетельствует к тому же об их изоструктурности. В рядах I -  $M_3VO_2(SO_4)_2$ , II -  $MVO_2SO_4$ , III -  $M_4V_2O_3(SO_4)_4$ , IV -  $MVO_2(SO_4)_2$  наиболее близкими

характеристиками спектров ЯМР  $^{51}\text{V}$  обладают оксосульфатованадаты рубидия и цезия (I), калия и рубидия (II), калия и рубидия (III), калия, рубидия и аммония (IV), соответственно.

Таблица 2

Значения тензора химического сдвига (м. д.) для оксосульфатованадатов(V)

Соединение	$-\sigma_1$	$-\sigma_2$	$-\sigma_3$	$-\sigma_{\perp}$	$-\sigma_{\text{iso}}$	$\Delta\sigma$
$\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	266	374	1060	320	566	794
$\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	201	297	1188	249	562	940
$\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	201	297	1180	249	559	931
$\text{KVO}_2\text{SO}_4$	350	380	1360	365	696	1010
$\text{RbVO}_2\text{SO}_4$	325	390	1420	357	711	1095
$\text{CsVO}_2\text{SO}_4$	284	340	1010	312	544	726
$\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$	325	365	1400	345	696	1075
$\text{Rb}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$	315	371	1425	343	703	1082
$\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$	365	365	1340	365	690	975
$\text{K}_3\text{VO}(\text{SO}_4)_3$	230	315	1260	272	600	1030
$\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$	180	220	1550	200	650	1370
$\text{RbVO}(\text{SO}_4)_2$	198	235	1550	216	662	1338
$\text{CsVO}(\text{SO}_4)_2$	220	263	1530	241	671	1289
$\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$	187	227	1560	207	658	1353
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	190	300	1020	245	503	830
$\text{Rb}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	190	310	1020	250	507	770
$\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	202	320	1040	261	520	779

О наличии в структуре рассматриваемых соединений кратных связей V-O и сильно деформированных групп  $\text{SO}_4$  свидетельствуют данные колебательной спектроскопии. Высокое сходство ИК спектров  $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$  указывает не только на изоструктурность этих соединений, но и на близость длин связей и углов в ванадий-кислородной подрешетке. Колебаниям диоксованадиевой группы  $\text{VO}_2^+$  отвечают две интенсивные полосы в виде хорошо разрешенных дуплетов: 950, 930  $\text{см}^{-1}$  и 915, 890  $\text{см}^{-1}$  (K), 985, 955  $\text{см}^{-1}$  и 940, 910  $\text{см}^{-1}$  (Rb), 980, 950  $\text{см}^{-1}$  и 935, 910  $\text{см}^{-1}$  (Cs). Сильное искажение структуры тетраэдра  $\text{SO}_4$ , обусловленное, вероятно, его бидентатной координацией атомами ванадия и неэквивалентностью межатомных расстояний сера-кислород, приводит к полному снятию вырождений всех частот колебаний иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в ИК спектрах  $\text{MVO}_2\text{SO}_4$  (рис. 3, табл. 3). Кратным связям V-O диоксованадиевой группы  $\text{VO}_2^+$  отвечают интенсивные полосы 960–905 (K), 960–915 (Rb), 980–920 (Cs), 975–920  $\text{см}^{-1}$  (Ti). Широкие среднеинтенсивные полосы в ИК спектрах  $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$  в области 870–760  $\text{см}^{-1}$  обусловлены присутствием в их структуре мостиковых связей V-O-V в оксокатионе  $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ , а смещение  $\nu_3(\text{SO}_4)$  в высокочастотную область (1290–1300  $\text{см}^{-1}$ ) и очень большая величина ее расщепления ( $\Delta\nu_3 = 250\text{--}270 \text{ см}^{-1}$ ) согласуются с представлениями о хелатном типе координации сульфатогрупп ванадием [11]. Характер ИК спектров  $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$  (табл. 4) также определяется присутствием в их кристаллической структуре сильно деформированных сульфатогрупп. Полоса  $\nu_3(\text{SO}_4)$  в них расщеплена на пять составляющих и содержит высокочастотную компоненту (1355–1320  $\text{см}^{-1}$ ), характерную для плоской молекулы  $\text{SO}_3$  [11]. Высокоинтенсивная широкая полоса 990–980  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям коротких концевых связей V-O. ИК спектры  $\text{M}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4, табл. 5) полностью идентичны друг другу, спектр  $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  отличается присутствием в нем полос, отвечающих частотам колебаний связей N-H в катионе  $\text{NH}_4^+$ . Близкие значения частотных характеристик однотипных фрагментов структуры, слабо зависящих от типа катиона  $\text{M}^+$ , свидетельствуют о близости значений длин связей и валентных углов в кристаллической структуре этих соединений. В ИК спектрах всех  $\text{M}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  наблюдается полное снятие вырождений частот асимметричных колебаний иона  $\text{SO}_4^{2-}$  и проявление полос, активных в спектре комбинационного рассеяния света, что свидетельствует об его бидентатной координации атомами ванадия. Три узкие сильные полосы при 940–925  $\text{см}^{-1}$ , 905–895, 880–870  $\text{см}^{-1}$  следует отнести к частотам симметричных и антисимметричных колебаний диоксованадиевой группы  $\text{VO}_2^+$ , имеющей угловую (cis) конфигурацию [11]. Четыре компоненты в области частот валентных колебаний  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  и две в области частот деформационных колебаний  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  вызваны неравноценностью молекул воды в кристаллической структуре

$M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ . Полосы 760-750, 720-698 и 616-613  $cm^{-1}$  обусловлены маятниковыми и всеерными колебаниями координированных атомами ванадия молекул воды [11].

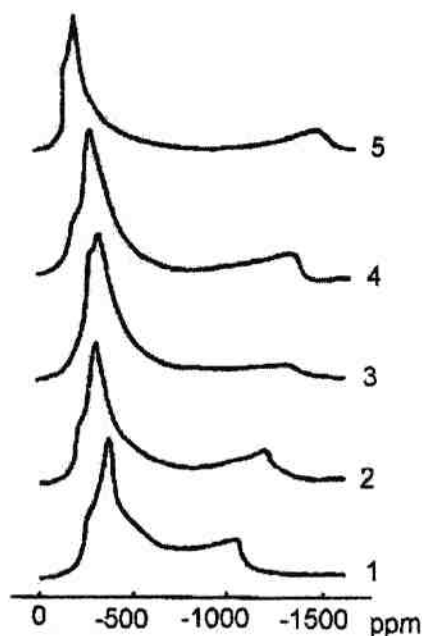


Рис. 1. Спектры ЯМР  $V^{51}$  оксосульфатованадатов(V) калия: 1 –  $K_3VO_2(SO_4)_2$ , 2 –  $K_3VO(SO_4)_3$ , 3 –  $K_4V_2O_3(SO_4)_4$ , 4 –  $KVO_2SO_4$ , 5 –  $KVO(SO_4)_2$

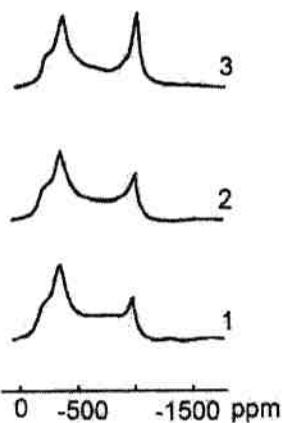


Рис. 2. Спектры ЯМР  $V^{51}$   $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  (1 –  $M = K$ , 2 –  $Rb$ , 3 –  $NH_4$ )

Имеющиеся в литературе данные по рентгеноструктурному анализу  $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  [12],  $KVO(SO_4)_2$ ,  $NH_4VO(SO_4)_2$  [13],  $Cs_4V_2O_3(SO_4)_4$  [14] и  $CsVO_2SO_4$  [15] полностью подтверждают выводы о типе локальной симметрии и наличии в структуре этих соединений коротких связей V-O и деформированных групп  $SO_4$ , сделанные на основании данных колебательной спектроскопии и ЯМР  $V^{51}$ . Дифрактограмма  $CsVO_2SO_4$  была проиндексирована на основе моноклинной ячейки с параметрами:  $a = 6.6688(13)$ ,  $b = 10.048(2)$ ,  $c = 17.680(4)$  Å, сингония орторомбическая, пр. гр.  $Pbca$ ,  $Z = 8$ . Строение  $CsVO_2SO_4$  цепочечное; в бесконечных цепях, сформированных квадратными пирамидами  $VO_5$ , атомы ванадия связаны друг с другом мостиковыми сульфатогруппами. Диоксованадиевая группа  $VO_2^+$  в структуре  $CsVO_2SO_4$  сильно искажена (рис. 5), поскольку один из ее атомов кислорода образует мостиковую связь V-O-V с соседним атомом ванадия с межатомным расстоянием V-O(3) 1.7249 Å, а другой, расположенный при вершине квадратной пирамиды  $VO_5$ , - короткую концевую связь V-O(6) длиной 1.595 Å [15]. Валентный угол O(6)-V-O(3) равен  $108.29^\circ$ . Низкая симметрия структуры  $CsVO_2SO_4$  обуславливает многополосный ИК спектр. Угловая конфигурация группы  $VO_2^+$  и ее сильное искажение объясняют присутствие в ИК спектре трех полос с максимумами поглощения 980, 965 и 920  $cm^{-1}$  (табл. 3).

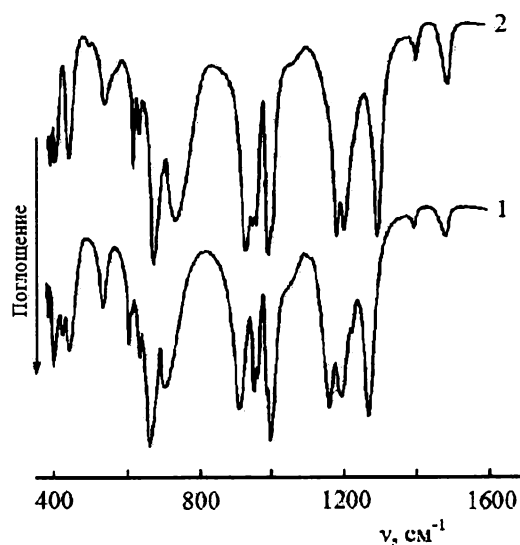

 Рис. 3. ИК спектры  $MVO_2SO_4$ ,  $M = 1 - K, 2 - Rb$ 

Таблица 3

 Волновые числа ( $cm^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК спектрах  $MVO_2SO_4$ 

Соединение	Колебания иона $SO_4^{2-}$				Колебания $VO_2^+$
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	
$KVO_2SO_4$	990	435	1260	690	960
			1215	660	940
			1185	630	905
			1150	595	
$RbVO_2SO_4$	985	425	1280	705	960
			1210	660	940
			1180	615	915
			1165	605	
$CsVO_2SO_4$	1005	495	1280	703	980
	995	455	1175	670	965
			1150	660	920
				635	
				595	
				575	
$TiVO_2SO_4$	1000	490	1255	720	975
	990	455	1160	665	960
			1125	650	920
				630	
				590	
				570	

Таблица 4

Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК спектрах  $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$ 

Соединение	Колебания иона $\text{SO}_4^{2-}$				Колебания V-O
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	
$\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$	1020	480	1355	660	990 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		435	1280	650	905 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
		410	1205	635	825
			1165	605	
			1140	585	
$\text{RbVO}(\text{SO}_4)_2$	1020	480	1340	660	990 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		435	1280	650	900 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
		410	1195	635	825
			1155	605	
			1135	585	
$\text{CsVO}(\text{SO}_4)_2$	1015	475	1340	670	990 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		435	1280	645	900 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
		410	1195	630	810
			1155	600	
			1135	580	
$\text{TlVO}(\text{SO}_4)_2$	1015	475	1320	665	980 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		430	1265	650	885 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
		405	1215	630	820
			1175	600	
			1125	580	
$\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$	1005	475	1335	6775	980 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		433	1260	650	885 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
			1185	633	810
			1135	575	
			1120		

По данным рентгеноструктурного анализа  $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$  кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 8.117$ ,  $b = 11.104$ ,  $c = 11.799$  Å,  $\alpha = 79.58$ ,  $\beta = 87.95$ ,  $\gamma = 75.61^\circ$ . В структуре  $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$  комплексный ион  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4^{4+}$  включает (рис. 6) две концевых связи V-O с длинами 1.577 и 1.583 Å и мостиковую связь V-O-V с межатомными расстояниями V-O, равными 1.782 и 1.775 Å; сульфатогруппы координированы по хелатному типу [14]. Это согласуется с присутствием в ИК спектрах  $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$  широких среднеинтенсивных полос в области 870–760  $\text{см}^{-1}$ , характерных для мостиков V-O-V [11], а хелатный тип координации сульфатогрупп объясняет смещение  $\nu_3(\text{SO}_4)$  в высокочастотную область и расщепление ее на несколько компонент.

Согласно данным микроскопического и рентгеноструктурного анализов,  $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$  кристаллизуются в орторомбической сингонии. Параметры решеток определены только для  $\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ :  $a = 4.953$ ,  $b = 8.696$ ,  $c = 16.27$  Å,  $Z = 4$  (K);  $a = 4.953$ ,  $b = 8.700$ ,  $c = 16.767$  Å,  $Z = 4$  ( $\text{NH}_4$ ). В структуре  $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$  (рис. 7) имеется одна очень короткая связь V-O порядка 1.52 (K) и 1.56 Å ( $\text{NH}_4$ ) [13]. Строение сульфатогрупп близко к плоскостному со значительной неэквивалентностью связей S-O, что объясняет наблюдаемое в ИК спектрах  $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$  (табл. 4) аномальное расщепление частоты асимметричных валентных колебаний  $\nu_3(\text{SO}_4)$  и смещение ее в высокочастотную область: 1355 (K), 1340 (Rb), 1340 (Cs), 1320 (Tl), 1335  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{NH}_4$ ). Измерение нескольких монокристаллов  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  на двукружном гониометре ZRG-3 показало, что они сформированы из трех пинакоидов (100), (010), (001) и ромбической призмы (110) с углом между

гранями  $64.63^\circ$  при биссектрисе  $N_p$ , угол моноклинности  $\beta$  равен  $107^\circ$ . Для соединений рубидия и аммония величины этих параметров составляли 65 и  $106^\circ$  (Rb), 64.88 и  $106.60^\circ$  ( $NH_4$ ). Параметры элементарной ячейки  $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ : сингония моноклинная ( $P2_1$ ),  $a = 6.255$ ,  $b = 9.855$ ,  $c = 6.533$  Å,  $\beta = 107.01^\circ$ ,  $Z = 2$ . Структура  $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  (рис. 8) сформирована из октаэдров  $VO_6$ , соединенных в бесконечные цепи мостиковыми группами  $SO_4$ . В каждом октаэдре имеется по две концевых связи V-O длиной 1.613 и 1.641 Å, расположенных под углом  $103.5^\circ$  (cis-конфигурация). Различие длин связей V-O и угловая конфигурация диоксованадиевой группы  $VO_2^+$  обуславливают наличие в области частот колебаний по кратным связям V=O трех интенсивных полос [11]. Две молекулы воды координированы ванадием и одна находится за пределами первой координационной сферы, что согласуется с присутствием в ИК спектрах  $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  двух полос в области частот деформационных колебаний молекул воды  $\delta(H_2O)$ .

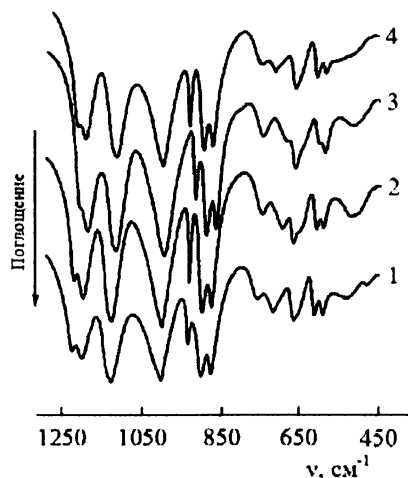


Рис. 4. ИК спектры  $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ : M = 1 – K, 2 – Rb, 3 – Tl, 4 –  $NH_4$

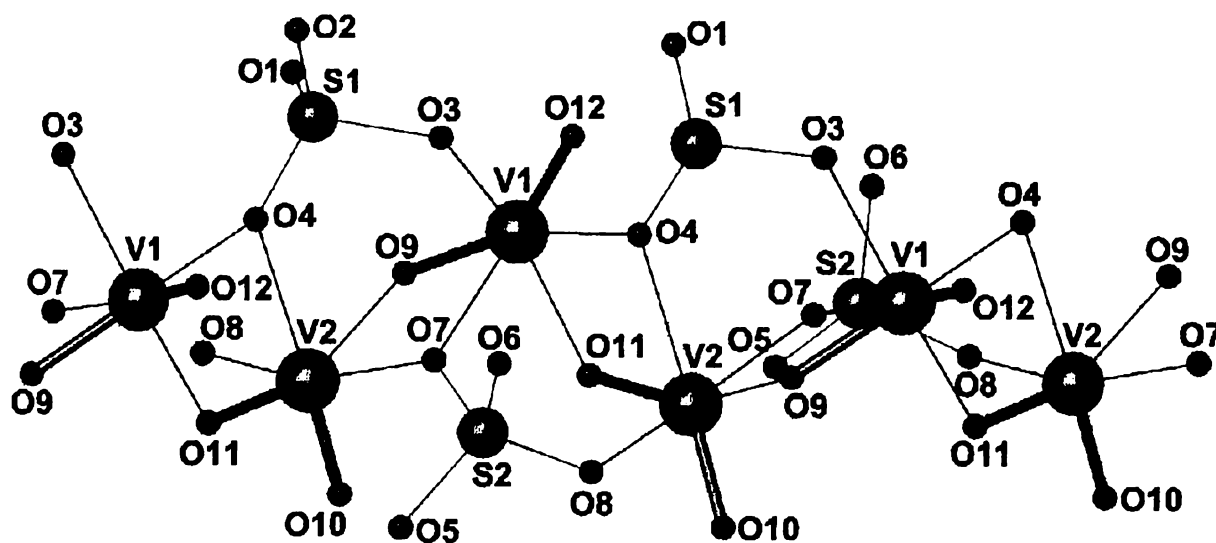


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры  $CsVO_2SO_4$

Таким образом, предварительные выводы о наличии в структуре соединений, образующихся в системах  $M_2O-V_2O_5-SO_3-H_2O$ , оксованадиевых групп с короткими связями V-O и сильно деформированных сульфатогрупп, сделанные на основании данных ИК-спектроскопии, полностью согласуются с данными структурного анализа  $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  [12],  $KVO(SO_4)_2$ ,  $NH_4VO(SO_4)_2$  [13],  $Cs_4V_2O_3(SO_4)_4$  [14] и  $CsVO_2SO_4$  [15]. С учетом этого, вполне логично предположить

наличие подобных структур и у других соединений, входящих в группы  $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ ,  $MVO(SO_4)_2$ ,  $M_4V_2O_3(SO_4)_4$  и  $MVO_2SO_4$ .

Таблица 5

Волновые числа ( $cm^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК спектрах  $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$

M	Колебания иона $SO_4^{2-}$				Колебания $VO_2^+$	Колебания $H_2O$		
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$		$\nu$	$\delta$	$\rho$
K	1010	490	1230	670	940- $\nu_{as}(VO_2)$	3530	1680	765
		438	1210	600	905	3470	1830	710
			1130		880- $\nu_s(VO_2)$	3400		620
			1035		535- $\nu(V-O)$	3290		
Rb	1005	490	1230	670	940- $\nu_{as}(VO_2)$	3540	1680	760
		435	1205	595	905	3470	1630	695
			1130		880- $\nu_s(VO_2)$	3395		615
			1040		525- $\nu(V-O)$	3320		
Tl	1000	495	1220	665	925- $\nu_{as}(VO_2)$	3520	1670	750
		435	1195	590	895	3450	1625	685
			1125		870- $\nu_s(VO_2)$	3380		610
			1050		520- $\nu(V-O)$	3320		
$NH_4$	1002	490	1215	665	932- $\nu_{as}(VO_2)$	3515	1670	753
		427	1200	593	898	3436	1625	717
			1120		870- $\nu_s(VO_2)$	3380		615
			1036		515- $\nu(V-O)$	3290		

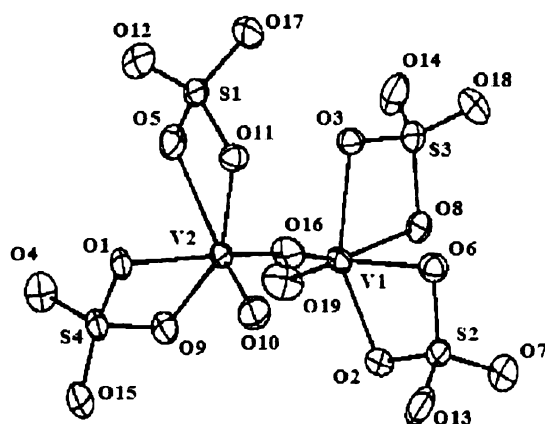


Рис. 6. Структура комплексного иона  $[V_2O_3(SO_4)_4]^{4-}$

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов".



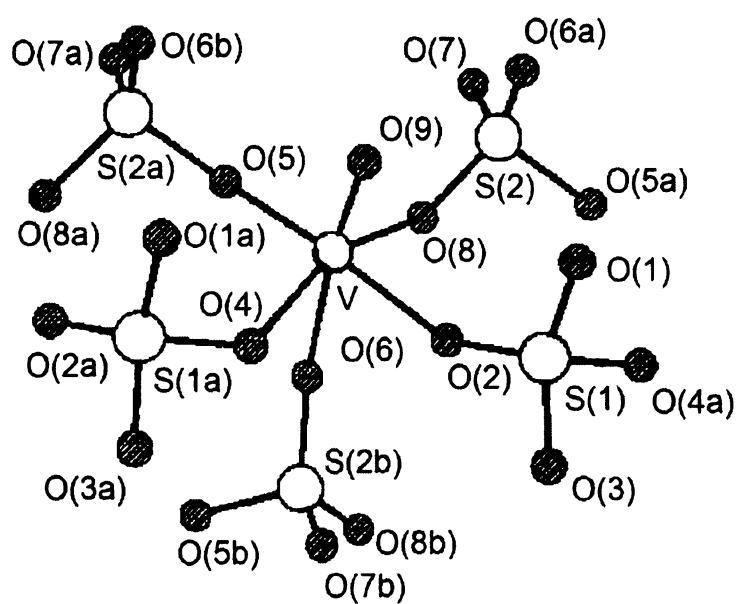


Рис. 7. Фрагмент кристаллической структуры  $MVO(SO_4)_2$

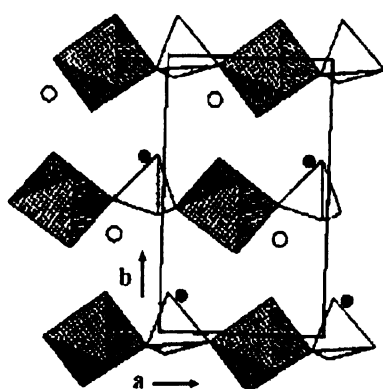
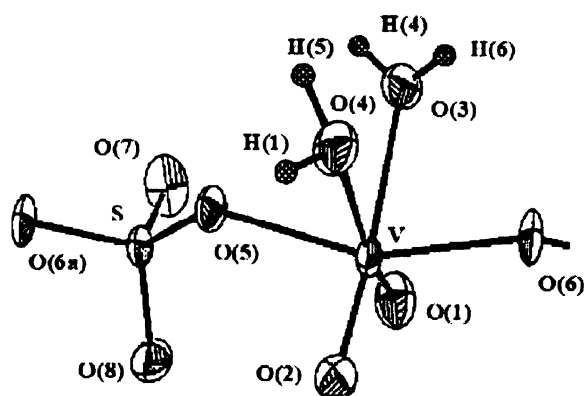


Рис. 8. Фрагмент цепочечной структуры  $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты и химическая природа активного компонента ванадиевых серноокислотных катализаторов. Дис. ... д-ра. хим. наук. ИХТТ УрО РАН. Екатеринбург. 2003. 333 с.
2. Красильников В.Н. Система  $K_2O-V_2O_5-SO_3$  / Красильников В.Н., Глазырин М.П. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27, № 10. С. 2659 – 2661.
3. Красильников В.Н. Синтез и свойства  $MVO(SO_4)_2$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) / Красильников В.Н., Глазырин М.П., Ивакин А.А. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 1. С. 94 – 97.
4. Красильников В.Н. Синтез и свойства  $MVO_2SO_4 \cdot 3H_2O$  ( $M = K, Rb, Tl$ ) // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 5. С. 1183 – 1185.
5. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты(V) таллия(I) // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30, № 10. С. 2633 – 2637.
6. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты(V) аммония // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, № 7. С. 1748 – 1752.
7. Красильников В.Н. Фазовые отношения систем  $M_2O-V_2O_5-SO_3$  ( $M = Rb, Cs$ ) и свойства образующихся в них соединений // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 3. С. 471 – 475.
8. Mastikhin V.M.  $^{51}V$ -NMR Spectra of Vanadates and Oxosulfato-Vanadates of Alkali Metals / Mastikhin V.M., Lapina O.B., Krasil'nikov V.N., Ivakin A.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 24, № 1-2. P. 119– 125.
9. Lapina O.B.  $^{51}V$  Solids State NMR Studies of Vanadia Based Catalysts / Lapina O.B., Mastikhin V.M., Shubin A.A., Krasil'nikov V.N., Zamaraev K.I. // Progress in NMR Spectroscopy. 1992. V. 24. P. 457 - 525.
10. Enjalbert R. A Refinement of the Structure of  $V_2O_5$  / Enjalbert R., Galy J.A // Acta. Cryst. C. 1986. V. 42. P. 1467 - 1469.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1966. 411 С.
12. Richter K.-L. Hydrated Phases in the  $V_2O_5-K_2O-SO_3-H_2O$  System. Preparation and Structure of  $K[VO_2(SO_4)(H_2O)]$  and  $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  / Richter K.-L., Mattes R. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 4367 - 4369.
13. Richter K.-L. Darstellung, Ramanspektren und Kristallstrukturen von  $V_2O_5(SO_4)_2$ ,  $K[VO(SO_4)_2]$  und  $NH_4[VO(SO_4)_2]$  / Richter K.-L., Mattes R. // Z. anorg. allg. Chem. 1992. B. 611. S. 158 - 164.
14. Nielsen K. Crystal Structure of  $Cs_4(VO)_2O(SO_4)_4$  / Nielsen K., Fehrmann R., Eriksen K.M. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 4825 - 4828.
15. Rasmussen S.B. Crystal Structure and Spectroscopic Properties of  $CsVO_2SO_4$  / Rasmussen S.B., Boghosian S., Nielsen K., Fehrmann R. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 3697 - 3701.

## FEATURES OF STRUCTURE OF THE NEAR AND DISTANT ORDER IN OXOSULFATEVANADATES(V) ALKALINE ELEMENTS, THALLIUM(I) AND AMMONIUM ACCORDING TO VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, NMR $^{51}V$ AND THE STRUCTURAL ANALYSIS

*V.N. Krasil'nikov, \*V.K. Slepukhin, I.V. Baklanova, L.A. Perelyaeva*

Methods of oscillatory spectroscopy, ЯМР  $^{51}V$  and the structural analysis are investigated oxosulfatevanadates(V) alkaline elements, thallium(I) and ammonium:  $M_3VO_2(SO_4)_2$  ( $M = K, Rb, Cs$ ),  $MVO_2SO_4$  ( $M = K, Rb, Cs, Tl$ ),  $M_4V_2O_3(SO_4)_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ),  $MVO(SO_4)_2$  ( $M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ ) и  $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  ( $K, Rb, Tl, NH_4$ ).

**Keywords:** vanadium sulfur acid catalyst, oxosulfatevanadates, vibration spectroscopy, nuclear magnetic resonance, structural analyze.